

07.10.2004

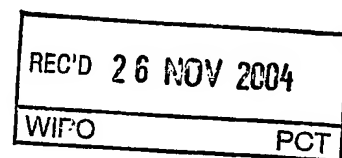
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 4 0 3 5 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 0 3 5 1]



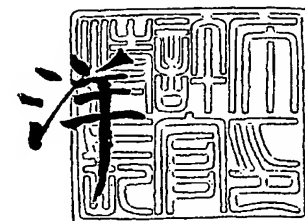
出 願 人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PX030279
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D175/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市あすみが丘 7 - 3 3 - 1 2
 【氏名】 有賀 利郎
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市石川 6 3 5 - 7
 【氏名】 永田 寛知
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 3 - 5 - 1 - 2 - 2 0 2
 【氏名】 鈴木 尚
【特許出願人】
 【識別番号】 000002886
 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088764
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 勝利
 【電話番号】 03-5203-7758
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008257
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0214178

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルムと該支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な転写層を有し、該転写層が活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化可能な硬化性樹脂形成層を有する水圧転写用フィルムであって、

前記硬化性樹脂形成層が、

1) アクリル樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる重量平均分子量5,000以上300,000以下の熱可塑性樹脂 (A) と、

2) エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート及びポリエーテルアクリレートからなる群から選ばれ、前記熱可塑性樹脂 (A) に相溶する重量平均分子量が10,000以下のラジカル重合性化合物 (B)

とを含有し、

前記硬化性樹脂形成層中の、前記熱可塑性樹脂 (A) に対する、前記ラジカル重合性化合物 (B) の質量比 $P: (\text{重合性化合物 (B) の質量総和}) / (\text{前記熱可塑性樹脂 (A) の質量総和})$ が、 $45/55$ 以上 $70/30$ 以下であり、

且つ、前記ラジカル重合性化合物 (B) として、重量平均分子量700以上3,000以下のラジカル重合性化合物 (B1) を含有することを特徴とする水圧転写フィルム。

【請求項 2】

前記硬化性樹脂形成層中の、前記熱可塑性樹脂 (A) と前記ラジカル重合性化合物 (B) の総和が60質量%以上である請求項1記載の水圧転写用フィルム。

【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂 (A) が、重量平均分子量20,000以上300,000以下のアクリル樹脂、及び重量平均分子量5,000以上50,000以下のポリエステル樹脂からなる群から選ばれる熱可塑性樹脂である請求項1または2記載の水圧転写用フィルム。

【請求項 4】

前記硬化性樹脂形成層中の、前記熱可塑性樹脂 (A) に対する、前記ラジカル重合性化合物 (B) の質量比 $P: (\text{前記重合性化合物 (B) の質量総和}) / (\text{前記熱可塑性樹脂 (A) の質量総和})$ が $45/55$ 以上 $60/40$ 以下であり、前記硬化性樹脂形成層上に装飾層がグラビア印刷によって設けられた請求項1～3のいずれかの請求項に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項 5】

前記硬化性樹脂形成層中の、前記熱可塑性樹脂 (A) に対する、前記ラジカル重合性化合物 (B) の質量比 $P: (\text{前記重合性化合物 (B) の質量総和}) / (\text{前記熱可塑性樹脂 (A) の質量総和})$ が、 $50/50$ 以上 $70/30$ 以下を満たし、前記硬化性樹脂形成層と基材フィルムに設けられた装飾層とをドライラミネーションによって貼り合わせて硬化樹脂層上に装飾層を転移させることを特徴とする請求項1～3のいずれかの請求項に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項 6】

前記ラジカル重合性化合物 (B) として、前記熱可塑性樹脂 (A) に相溶する分子量200以上700未満のラジカル重合性化合物 (B2) が含まれている請求項1～5に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項 7】

前記硬化性樹脂形成層中の、前記ラジカル重合性化合物 (B1) に対する前記ラジカル重合性化合物 (B2) の質量比 $Q: (\text{前記ラジカル重合性化合物 (B2) の質量総和}) / (\text{前記ラジカル重合性化合物 (B1) の質量総和})$ が、 $20/80$ 以下である請求項6に記載の水圧転写用フィルム。

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂 (A) の T_g が $25^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ である請求項1～7のいずれかに記載の水圧転写用フィルム。

【請求項 9】

前記ラジカル重合性化合物（B）のT_gが0℃未満である請求項1～8のいずれかに記載の水圧転写用フィルム。

【請求項10】

前記熱可塑性樹脂（A）の少なくとも1種がポリ（メタ）アクリレートである請求項1～9のいずれかに記載の水圧転写用フィルム。

【請求項11】

前記ラジカル重合性化合物（B1）の少なくとも1種がウレタンアクリレートである請求項1から10のいずれかに記載の水圧転写用フィルム。

【請求項12】

前記ラジカル重合性化合物（B2）の少なくとも1種が、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートとの混合物である請求項6～11のいずれかに記載の水圧転写用フィルム。

【請求項13】

請求項1から12のいずれかに記載の水圧転写用フィルムを水圧転写したことを特徴とする水圧転写体。

【書類名】明細書

【発明の名称】水圧転写用フィルム及び水圧転写体

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂形成層を有する水圧転写用フィルム及び該フィルムを水圧転写した水圧転写体に関する。

【背景技術】

【0002】

水圧転写法は意匠性に富む装飾層を複雑な三次元形状の成形品に付与できる方法であるが、水圧転写後にさらに水圧転写した装飾層に硬化性樹脂を保護層としてスプレー塗装する必要がある。このため、水圧転写法による成形品の製造は、製造工程が煩雑であると共に水圧転写設備の他に塗装設備も必要であることからコスト高であり、水圧転写法で製造される成形品は高級品に限られていた。

【0003】

この煩雑さとコスト高を解決する手段として、転写層として熱可塑性樹脂層と装飾層を設けた水圧転写フィルムを用いて、被転写体に熱可塑性樹脂層と装飾層を転写する技術が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、該技術は保護層が熱可塑性樹脂、詳しくはブチルアクリレートとエチルアクリレートの共重合体からなるもので、耐溶剤性や表面硬度などの表面特性を被転写体に十分付与できるものではなかった。

【0004】

一方、ガラス転移温度が0～250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する化合物及び／又は融点が20～250℃でありラジカル重合性不飽和基を有する化合物からなり、未硬化状態で常温で固体状をなし、且つ非粘着性の塗工層を有する水圧転写用シートと、該水圧転写用シートを用いて被転写体に塗工層を転写した後に電離放射線または熱で該塗工層を硬化させる硬化樹脂層を有する成形品の製造方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0005】

しかしながら、該公報の請求項および明細書中に開示された方法により得られた硬化後の転写層は、印刷塗工時の乾燥性と、保管時の安定性を同時に解決しているが、ガラス転移温度が0～250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する化合物はそれ単独では水圧転写時の塗膜の活性化が困難であり、融点が20～250℃でありラジカル重合性不飽和基を有する化合物では単独では巻き取り可能な柔軟性のある塗膜を形成することは不可能である。これとガラス転移温度が0～250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有する化合物との組み合わせにおいても柔軟性のある塗膜形成と活性化可能な塗膜形成の両立が極めて困難であった。したがって、硬化性樹脂層を有する水圧転写用シートとして必要とされる、巻き取り可能な塗膜の柔軟性、巻き取り後の保存安定性、活性化に適した転写時の溶解性、硬化塗膜の物性を同時に解決することが困難であった。

【0006】

この問題に対する対策として該公報の明細書中には、該硬化性塗膜中に熱可塑樹脂やワックスなどを添加する方法が記載されている。該公報にはこれに関する具体例の開示がないが、公知の手法に則ってこれらを実施すると、硬化性樹脂形成層が、未硬化状態において、常温で固体状で、非粘着性であるという性質が低下することに加えて、硬化済み塗膜においても、使用条件として考えられる40℃から100℃程度の高温度条件下で、一定時間後にこれらの熱可塑成分が硬化塗膜にブリードし、硬化塗膜表面に著しい外観不良が生じたり、塗膜の膨れ、剥離が発生するといった欠点があった。

このため依然として未硬化状態で固体状でかつ非粘着性であり、塗膜としての保存安定性に優れ、水圧転写に十分な溶剤可溶性を有し、硬化後は十分な表面物性を有する水圧転写用フィルムおよび該水圧転写用フィルムは提供されていなかった。

【特許文献1】特開平4-197699号公報

【特許文献2】特開昭64-22378号公報（特公平7-29084号公報）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、硬化性樹脂形成層が、未硬化状態で水溶性支持体フィルムへ十分な密着性と塗膜形成能を有しながら乾燥後に非粘着性を有し、水圧転写フィルムを形成後も硬化性樹脂形成層が十分な形状維持性を示し、水圧転写時には有機溶剤によって活性化が可能であって、転写後の活性エネルギー線の照射により硬化して高い硬度や耐溶剤性を示す水圧転写用フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、硬化性樹脂形成層として、重量平均分子量3000以下のラジカル重合性化合物と、重量平均分子量が5千～30万である特定の熱可塑性樹脂を、特定の割合で用いることにより、水溶性支持体フィルムへの塗工印刷性、密着性と、塗工印刷後の乾燥性、保存安定性、さらに有機溶剤による活性化が可能であり、転写後に活性エネルギー線の照射によって硬化が可能であることを同時に達成することが可能となり、上記課題を解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルムと該支持体フィルム上に設けた有機溶剤に溶解可能な転写層を有し、該転写層が活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化可能な硬化性樹脂形成層を有する水圧転写用フィルムであって、前記硬化性樹脂形成層が、

- 1) アクリル樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる重量平均分子量5,000以上300,000以下の熱可塑性樹脂 (A) と、
 - 2) エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート及びポリエーテルアクリレートからなる群から選ばれ、前記熱可塑性樹脂 (A) に相溶する重量平均分子量が10,000以下のラジカル重合性化合物 (B)
- とを含有し、

前記硬化性樹脂形成層中の、前記熱可塑性樹脂 (A) に対する、前記ラジカル重合性化合物 (B) の質量比 $P : (\text{重合性化合物 (B) の質量総和}) / (\text{前記熱可塑性樹脂 (A) の質量総和})$ が、 $45 / 55$ 以上 $70 / 30$ 以下であり、
且つ、前記ラジカル重合性化合物 (B) として、重量平均分子量700以上10,000以下のラジカル重合性化合物 (B1) を含有することを特徴とする水圧転写用フィルムを提供する。

なお、本発明で言う硬化性樹脂形成層は、転写の段階では未硬化状態の層であって、硬化後、硬化樹脂層を形成する層を意味する。また、硬化樹脂層は、転写後の硬化反応によって作製される層を意味する。

【0010】

また、本発明は前記水圧転写用フィルムを水圧転写した水圧転写体を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の水圧転写フィルムは、

- (1) 未硬化状態でも巻き取り可能な柔軟性と、巻き取り後もプロッキングなどを起こさず、形状が安定維持される等の良好な保存安定性を示し、
- (2) 水圧転写工程における均一な活性化が可能であり、
- (3) 転写後に活性エネルギー線により硬化して、高い硬度・高い光沢・耐溶剤性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

(支持体フィルム)

本発明の水圧転写用フィルムに用いる水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルムは、水で溶解もしくは膨潤可能な樹脂からなるフィルムである。

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルム（以下、支持体フィルムと略す）としては、例えば、PVA（ポリビニルアルコール）、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース、ポリアクリルアミド、アセチルブチルセルロース、ゼラチン、にかわ、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のフィルムが使用できる。

【0013】

なかでも一般に水圧転写用フィルムとして用いられているPVAフィルムが水に溶解し易く、入手が容易で、硬化性樹脂形成層の印刷にも適しており、特に好ましい。用いる支持体フィルムの厚みは10～200 μm 程度が好ましい。

【0014】

(転写層)

本発明の水圧転写用フィルムの支持体フィルム上に設けられる転写層は、活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化可能な硬化性樹脂形成層（以下、硬化性樹脂形成層と略す。）を有する。また、転写層は硬化性樹脂形成層とその上に設けられた印刷インキ皮膜または塗料皮膜からなる装飾層（以下、装飾層と略す。）とを有する場合がある。本発明での硬化性樹脂形成層は、硬化前であっても常温で非粘着性の皮膜を形成し、常温では硬化せず活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化可能である。

【0015】

(硬化性樹脂形成層)

本発明で使用される硬化性樹脂形成層が含有する熱可塑性樹脂（A）は、塗膜の形成能、乾燥性、保存安定性をより良く確保するためには、25質量%以上用いることが好ましい。さらに好ましくは30質量%以上である。

一方、転写時の溶解性を確保するためには、溶解性の高いラジカル重合性化合物（B）を45質量%以上用いることが好ましい。

（熱可塑性樹脂（A）に対するラジカル重合性化合物（B）の質量比P）

本発明の熱可塑性樹脂（A）に対するラジカル重合性化合物（B）の質量比P：（ラジカル重合性化合物（B）の質量総和）／（熱可塑性樹脂（A）の質量総和）は、45／55以上75／25以下が好ましく、50／50以上70／30以下が更に好ましく、最も好適には60／40である。

ただし、グラビア印刷の場合など、印刷機での塗膜形成の場合のように、より塗膜の乾燥性が重視される場合や塗膜の厚さが10 μm 以下の薄膜である場合は45／55以上60／40以下が好ましい。より乾燥性を高めるには、熱可塑性樹脂として重量平均分子量15万以上のポリアクリレートまたは、重量平均分子量3万以上のポリエステルを用いることが好ましい。

硬化性樹脂形成層と基材フィルムに設けられた装飾層とをドライラミネーションによって貼り合わせて硬化樹脂層上に装飾層を転移させる場合や、塗工機のように十分な乾燥時間を確保できる場合や、10 μm 以上の厚膜塗工で活性化がより困難となる場合は、熱可塑性樹脂（A）に対するラジカル重合性化合物（B）の質量比Pは50／50以上70／30以下が好ましく、より好ましくは60／40である。

【0016】

また、活性化をしやすくするためには、熱可塑性樹脂（A）として分子量を重量平均分子量2万以上30万以下のポリアクリレートまたは、重量平均分子量5000以上5万以下のポリエステルを用いることが好ましい。

熱可塑性樹脂（A）の分子量が30万を超えて大きいと、硬化前の硬化性樹脂形成層の有機溶剤による活性化が困難になり易い。一方、分子量が2万未満であると、未硬化の硬化性樹脂形成層の流動性や粘着性を抑制しにくく、かつ硬化後の塗膜では高温において熱可塑性樹脂が塗膜表面に移行して塗膜性能を低下させる。

【0017】

また、熱可塑性樹脂(A)のガラス転移温度(T_g)は、 25°C ～ 250°C 、更には 50°C ～ 150°C であることが好ましい。熱可塑性樹脂の T_g が 20°C 未満であると、未硬化の硬化性樹脂形成層の粘着性を抑制しにくく、かつ硬化後の塗膜の耐熱性に悪影響を及ぼし、反対に 250°C を超えて大きいと硬化性樹脂との混和が困難になる。

【0018】

また、前記硬化性樹脂形成層中の、熱可塑性樹脂(A)とラジカル重合性化合物(B)の質量%の総和が、60質量%以上であることが好ましい。

【0019】

熱可塑性樹脂(A)の具体例としては、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエステルが好ましく、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、ニトロセルロース、セルロース・アセテート・ブチレートなどもあわせて用いることができる。ビニル系樹脂はホモポリマーまたは種類の異なるビニル系モノマーが共重合したものであって良い。

【0020】

なかでも、ポリスチレンおよびポリ(メタ)アクリレートは、 T_g が高く、硬化性樹脂形成層の乾燥性向上に適しているために好ましく、特にポリメチルメタクリレートを主成分とした重量平均分子量2万～30万、より好ましくは5万～30万のポリ(メタ)アクリレートが透明性、耐溶剤性および耐擦傷性に優れる点で好ましい。

【0021】

また、ポリ(メタ)アクリレートの共重合成分として、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を用いて、ポリマーの酸価を1～10程度に調整することで、支持体フィルムへの密着性や、被転写体と硬化性樹脂形成層との密着性を向上させることができる。

【0022】

熱可塑性樹脂(A)の使用量が多すぎると硬化性樹脂の硬化反応を阻害しかねないうえに、水溶性支持体フィルムへの密着力は低下する。

【0023】

上述した T_g および分子量を有する熱可塑性樹脂は、コーティング材料等の光沢、耐候性、耐溶剤性改良剤等として容易に入手できる。

【0024】

硬化性樹脂形成層は、膜厚が厚いほど、得られる成形品の保護効果は大きく、また装飾層の凹凸を吸収する効果が大きいため成形品に優れた光沢を持たせることができる。従って、硬化性樹脂形成層の膜厚は、具体的には $3\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上の厚みを持つことが好ましい。硬化性樹脂形成層の厚みが $200\mu\text{m}$ を超えると、有機溶剤による硬化性樹脂形成層の活性化が十分なされにくい。有機溶剤による硬化性樹脂形成層の十分な活性化、装飾層に対する保護層としての機能、及び装飾層の凹凸の吸収等の観点から、硬化性樹脂形成層の乾燥膜厚は $3\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $15\sim 70\mu\text{m}$ である。

【0025】

(活性エネルギー線)

ここで、活性エネルギー線は、可視光、紫外線、電子線、ガンマ線を意味し、いずれも使用可能であるが、特に紫外線が好適である。紫外線源としては、太陽光線、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が用いられる。

【0026】

(ラジカル重合性化合物(B))

ラジカル重合性化合物(B)は、硬化性樹脂形成層内で効率的に硬化反応を進めるために反応性基がマトリックス内で十分に動きやすいことが好ましいため、ガラス転移温度が 0°C 未満であることが好ましい。また、ラジカル重合性化合物(B)の構成成分として、分

子量は、塗膜形成能と、転写工程における溶解能を両立させるため重量平均分子量 700 以上 3000 以下のラジカル重合性化合物 (B1) を必須成分とする。特に 700 以上 1500 以下がさらに好ましい。

ラジカル重合性化合物 (B1) は、ラジカル重合性化合物 (B) のうちの 80 質量% から 100 質量% が好ましく、特に 90 質量% ~ 100 質量% が好ましい。
この成分を必須成分として、重量平均分子量 200 以上 700 未満の低分子量ラジカル重合性化合物 (B2) をこれに加えてもよい。低分子量ラジカル重合性化合物 (B2) は、ラジカル重合性化合物 (B1) に比べてさらに硬化樹脂形成層内で動きやすいので、より強固な硬化塗膜を得る場合に用いると有効である。しかし、ラジカル重合性化合物 (B2) の添加量が多くなると、塗膜からのブリードアウトが起こりやすくなり、装飾層にしみ出たり、塗膜の膜厚変動を誘発するので低分子量ラジカル重合性化合物 (B2) は、ラジカル重合性化合物 (B) のうちの 20 質量% を超えない範囲で添加することが好ましい。

【0027】

硬化性樹脂形成層中のラジカル重合性化合物 (B1) に対する、ラジカル重合性化合物 (B2) の質量比 Q: (前記ラジカル重合性化合物 (B2) の質量総和) / (前記ラジカル重合性化合物 (B1) の質量総和) が、20/80 以下であることが好ましい。

【0028】

本発明で使用する水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルムは、耐熱性が低いものが多く、一般に 120℃ 以上の乾燥炉中ではフィルムの寸法安定性が低下し、フィルムの伸びやフィルム切れを起こす危険性がある。このため、硬化性樹脂形成層は 120℃ 未満の乾燥条件で十分に乾燥されるものが好ましい。これらの条件から、ラジカル重合性化合物 (B) はメタクリロイル基とアクリロイル基とのいずれかの基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

【0029】

(ラジカル重合性化合物 (B1))

ラジカル重合性基またはラジカル重合性構造単位を含む重量平均分子量 700 以上 3000 以下であり、ガラス転移温度が 0℃ 未満のラジカル重合性化合物 (B1) としては、ラジカル反応性不飽和基、すなわち好ましくはアクリロイル基またはメタクリロイル基を、1 分子中に 1 個以上、好ましくは 2 ~ 8 個有することが望ましい。

【0030】

これらのアクリレートとしては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートが好ましく、さらにはウレタンアクリレートを含むことが好ましい。ウレタンアクリレートは、本発明で使用する水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルムとの密着性が高いため硬化樹脂形成層としての水溶性支持体フィルムへの密着性を高める上で好ましい。

【0031】

ウレタン(メタ)アクリレートとは、例えば、水酸基含有(メタ)アクリレート、ポリイソシアネート、およびポリオールを反応させて得られる、分子内にウレタン結合を持つ(メタ)アクリレートである。尚、目的に応じて、ポリオールを原料に用いず、水酸基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとからなるウレタン(メタ)アクリレートを使用することも可能である。

【0032】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、およびそのエーテル伸長物、ラクトン伸長物等が使用でき、さらには、各種のポリオールについて、その水酸基の一部が(メタ)アクリレートとなった構造のもの、その他にグリシジル(メタ)アクリレートの各種カルボン酸エステル等も使用できる。具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の炭素数 2 ~ 8 のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリ

レート、ポリ（プロピレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのε-カプロラクトン伸長物の他に、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）ジアクリレート等や、グリシジル（メタ）アクリレートの酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸、脂肪酸等の酸付加物等も使用できる。

【0033】

ウレタンアクリレートに使用するポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、環状脂肪族ポリイソシアネート、イソシアヌレート構造をもつポリイソシアネート等が使用できる。具体的には、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサンジオールジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添メチレンジフェニルジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の他に、イソシアヌレート骨格を形成する1, 6-ヘキサンジオールジイソシアネートの3量体、イソホロンジイソシアネートの3量体等が挙げられる。

【0034】

ウレタンアクリレートに使用するポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール等が使用でき、場合によってはポリシロキサンやフルオロオレフィン共重合物等により変性したもの等も使用できる。

【0035】

ポリエステル（メタ）アクリレートとは、例えば、多塩基酸またはその無水物、ポリオール、（メタ）アクリル酸またはその無水物等をエステル化して得られる（メタ）アクリレートである。尚、目的に応じて、多塩基酸またはその無水物を用いず、ポリオールと（メタ）アクリル酸またはその無水物とからなるポリエステル（メタ）アクリレートを使用することも可能である。この他に、常法により合成されたポリエステルのカルボキシル基と、エポキシ基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られるポリエステル（メタ）アクリレートも使用可能である。

多塩基酸としては、例えば、芳香族多塩基酸、鎖状脂肪族多塩基酸、環状脂肪族多塩基酸等が使用できる。ポリオールとしては、例えば、アルキレンポリオール、ポリシロキサン変性ポリオール等が使用できる。

【0036】

エポキシ（メタ）アクリレートとは、例えば、ポリエポキシドと（メタ）アクリル酸またはその無水物を反応させて得られる（メタ）アクリレートである。

ポリエポキシドとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリオールポリグリシジルエーテル等が使用できる。

【0037】

ポリエーテル（メタ）アクリレートとは、例えば、ポリエーテルと（メタ）アクリル酸またはその無水物をエステル化して得られる（メタ）アクリレートである。

ポリエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、およびその他の分岐アルキルポリオールや、ビスフェノールA骨格、ポリシロキサン鎖等を組み合わせたもの等が使用できる。

【0038】

（ラジカル重合性化合物（B2））

重量平均分子量200以上700未満のラジカル重合性化合物（B2）としては、慣用の種々のビニル系モノマーを要求特性に応じて選択して利用することができる。

これ等としては、好ましくは各種の(メタ)アクリレート、その他にアリルエーテル、不飽和カルボン酸エステル等が使用でき、更に好ましくは、硬化性の点でアクリレートが望ましい。また、これ等の化合物中のラジカル重合性不飽和基数は1分子中に1個以上、好ましくは2個～6個のものが望ましい。

【0039】

これ等の例としては、1, 6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性ポリプロピレングリコールジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジアクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド伸長グリセロールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド伸長グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド伸長トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキサイド伸長トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物が好ましい。

【0040】

(光重合開始剤)

硬化性樹脂形成層には、必要に応じて慣用の光重合開始剤や光増感剤が含まれて良い。光重合開始剤の代表的なものとしては、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン系化合物；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系化合物；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチルー4-フェニルベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系化合物；2, 4-ジメチルチオキサントンの如きチオキサントン系化合物；4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系化合物などが挙げられる。

【0041】

光重合開始剤は用いる活性エネルギー線硬化性樹脂に対して、通常0.5～15質量%、好ましくは1～8質量%である。光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルの如きアミン類が挙げられる。さらに、ベンジルスルホニウム塩やベンジルピリジニウム塩、アリールスルホニウム塩などのオニウム塩は、光カチオン開始剤として知られており、これらの開始剤を用いることも可能であり、上記の光ラジカル発生剤と併用することもできる。

【0042】

(熱可塑性樹脂(A))

本発明で使用する硬化性樹脂形成層に使用する熱可塑性樹脂(A)は、硬化性樹脂形成層の乾燥性とガラス転移温度とを大幅に向上させ、フィルム保管時の塗膜の形状安定性を向上させることができる。

【0043】

(装飾層)

硬化性樹脂形成層の上に設けられる装飾層として用いられる印刷インキまたは塗料は、有機溶剤によって活性化されて転写に十分な柔軟性が得られることが好ましく、硬化性樹脂形成層の乾燥後に、特にグラビア印刷インキを用いた印刷により装飾層を形成することが好ましい。

【0044】

印刷インキまたは塗料に用いるワニス用樹脂は、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポ

リアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂（塩ビ、酢ビ共重合樹脂）、ビニリデン樹脂（ビニリデンクロライド、ビニリデンフルオネート）、エチレンービニルアセテート樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレンーアクリル樹脂、石油系樹脂、セルロース誘導体樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

【0045】

印刷インキまたは塗料に用いる着色剤は、顔料が好ましく、無機系顔料、有機系顔料のいずれも使用が可能である。また、金属切削粒子のペーストや蒸着金属膜から得られる金属細片を顔料として含んだ金属光沢インキの使用も可能である。これらの金属としては、アルミニウム（Al）、金（Au）、銀（Ag）、真鍮（Cu-Zn）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、ニッケルクロム（Ni-Cr）およびステンレス（SUS）等が好ましく用いられる。これらの金属細片は、分散性、酸化防止やインキ層の強度向上のためにエポキシ樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、ニトロセルロース等のセルロース誘導体などで表面処理されていても良い。

【0046】

装飾層は、支持体フィルム上に形成された硬化性樹脂形成層上に、グラビア印刷のほかオフセット印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷などを用いて形成する。装飾層の乾燥膜厚は0.5～15 μ mであることが好ましく、更に好ましくは、1～7 μ mである。また絵柄のない着色層や、無色のワニス樹脂層についても塗工によって形成することができる。

【0047】

なお、硬化性樹脂形成層および装飾層中に、意匠性、展延性を阻害しない範囲において、消泡剤、沈降防止剤、顔料分散剤、流動性改質剤、ブロッキング防止剤、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定化剤、紫外線吸収剤などの慣用の各種添加剤を加えることができる。

【0048】

得られた本発明の水圧転写用フィルムは、ブロッキング性が低く、遮光紙で覆い、倉庫などの暗所に保管すれば硬化反応が不必要に進行することなく、水圧転写の際に有機溶剤により硬化性樹脂形成層、または硬化性樹脂形成層と装飾層が活性化されて転写可能なものであり、積極的に紫外線や太陽光に曝さない限り十分な市場流通性を有するものである。

【0049】

なお、ブロッキング性が低いとは、120℃、1分間で乾燥させた硬化性樹脂形成層と装飾層を重ね印刷または塗工した塗膜面と支持体フィルムとを重ね合わせ、ブロッキングテスターで1Kg/cm²の荷重をかけて、20℃で1週間放置後、支持体フィルムと塗膜面をはがした際に塗膜面が支持体フィルムに付着せず、容易にはがれることをいう。

【0050】

（水圧転写体の製造方法）

本発明の硬化樹脂形成層、または装飾層と硬化樹脂形成層とを有する成形品の製造方法は、本発明の水圧転写フィルムの支持体フィルムを下にして水に浮かべ、有機溶剤により硬化樹脂形成層、または装飾層と硬化性樹脂形成層を有する転写層を活性化した後、転写層を被転写体に水圧転写し、支持体フィルムを除去し、次いで転写層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化させる方法であり、従来の水圧転写用フィルムと同様な方法で水圧転写を行うことができる。水圧転写用フィルムを用いた装飾成形品の製造方法の概略は、以下に示す通りである。

【0051】

（1）水圧転写フィルムの支持体フィルムを下にし、転写層を上にして水槽中の水に浮かべ、前記支持体フィルムを水で溶解もしくは膨潤させる。

（2）水圧転写用フィルムの転写層に有機溶剤を塗布または噴霧することにより硬化樹脂層もしくは硬化性樹脂形成層と装飾層からなる転写層を活性化させる。

なお、転写層の有機溶剤による活性化はフィルムを水に浮かべる前に行っても良い。

(3) 水圧転写用フィルムの転写層に被転写体を押しつけながら、被転写体と水圧転写用フィルムを水中に沈めて行き、水圧によって転写層を前記被転写体に密着させて転写する。

(4) 水から出した被転写体から支持体フィルムを除去し、被転写体に転写された転写層の硬化性樹脂形成層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種により硬化させ、硬化樹脂形成層もしくは硬化性樹脂形成層と装飾層とを有する成形品を得る。

【0052】

硬化性樹脂形成層または、硬化性樹脂形成層と装飾層とからなる本発明の水圧転写フィルムの転写層は、有機溶剤を塗布または散布することにより活性化され、十分に可溶化もしくは柔軟化される。ここで言う活性化とは、転写層に有機溶剤を塗布または散布することにより、転写層を完全には溶解せずに可溶化させ、転写層に柔軟性を付与することにより転写層の被転写体への追従性と密着性を向上させることを意味する。この活性化は転写層を水圧転写用フィルムから被転写体へ転写する際に、これらの転写層が柔軟化され、被転写体の三次元曲面へ十分に追従できる程度に行われれば良い。

【0053】

水圧転写における水槽の水は、支持体フィルムを膨潤または溶解させる他、転写層を転写する際に水圧転写用フィルムを被転写体の三次元曲面に密着させる水圧媒体として働く。具体的には、水道水、蒸留水、イオン交換水などの水で良く、また用いる支持体フィルムによっては、水にホウ酸等の無機塩類やアルコール類を10%以内の範囲で溶解させたものでもよい。

【0054】

(活性化剤)

硬化樹脂層もしくは硬化性樹脂形成層と装飾層とを可溶化すなわち活性化させる有機溶剤であるが、水圧転写工程が終了するまで蒸発しないことが好ましい。本発明で使用される活性化剤は、一般の水圧転写に用いる活性化剤を用いることができる。具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、1プロパノール、2プロパノール、1ブタノール、2ブタノール、エチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、カルビトール、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ソルフィットアセテート、ミネラルスピリット及びそれらの混合物が挙げられる。

【0055】

この活性化剤中に印刷インキ又は塗料と成形品との密着性を高めるために、若干の樹脂成分を含ませてもよい。例えば、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂といった、インキのバインダーに類似の構造のものを1~10%含ませることによって密着性が高まることがある。

【0056】

また同様の目的で、活性化剤中に上述したラジカル重合性化合物や光重合開始剤を溶解させて使用してもよい。

【0057】

被転写体に転写層を水圧転写した後、支持体フィルムを水で溶解もしくは剥離して除去し乾燥させる。被転写体からの支持体フィルムの除去は、従来の水圧転写方法と同様に水流で支持体フィルムを溶解もしくは剥離して除去する。

【0058】

硬化性樹脂形成層は、水および活性剤を乾燥後させた後に、活性エネルギー線照射および/または加熱により硬化を行う。硬化時間は、組成、硬化剤の種類にもよるが、数分から1時間以内に硬化が進むものが工程上好ましい。

【0059】

(被転写体となる成形品)

被転写体となる成形品は、その表面に硬化性樹脂形成層や装飾層が十分密着することが好ましく、このため必要に応じて成形物表面にプライマー層を設ける。プライマー層を形成する樹脂は、プライマー層として慣用の樹脂を特に制限なく用いることができ、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。また、密着性の良好なABS樹脂やSBSゴムなど、溶剤吸収性の高い樹脂成分からなる成形品にはプライマー処理は不要である。成形品の材質は、プライマー処理さえ施されていて、水中に沈めても形状が崩れたりせず品質上問題を起こさないレベルの防水性があれば、金属、プラスチック、木材、パルプモールド、ガラスなど特に限定されない。

【0060】

本発明が適用できる成形物の具体例としては、テレビ、ビデオ、エアコン、ラジオカセット、携帯電話、冷蔵庫等の家庭電化製品、パーソナルコンピューターやプリンター等のOA機器、その他石油ファンヒーター、カメラなどの家庭製品のハウジング部分に適用できる。また、テーブル、タンス、柱などの家具部材や、バスタブ、システムキッチン、扉、窓枠、廻り縁などの建築部材、筆記用具、電卓、電子手帳、ケースなどの雑貨、文房具、自動車内装パネル、自動車やオートバイの外板、ホイールキャップ、スキーキャリア、自動車用キャリアバッグ、ゴルフクラブ、ヨットなどの船舶部品、スキー板、スノーボード、ヘルメット、ゴーグル、モニュメントなどの曲面を有し、かつ意匠性を必要とする成形品に特に有用に用いられ、極めて広い分野で使用可能である。

【実施例】

【0061】

以下に、実施例をもって、本発明を具体的に説明するが、これらに何ら制限されるものではない。

【0062】

(参考例) 印刷フィルムの製造

下記の組成分のインキを30 μ m厚の東洋紡製無延伸ポリプロピレンフィルム「パイレンP1011」にベタ2版、柄3版で木目柄を印刷した。

(インキ組成、黒、茶、白)

バーノックE Z L 6 7 6 : 20質量部 (固形分換算)

顔料 (黒、茶、白) : 10質量部 (固形分)

ワックス等添加剤 : 10質量部

溶剤 : 不揮発分が30%となるように添加

但し、バーノックE Z L 6 7 6は、大日本インキ化学工業(株)社製のポリウレタンであり、溶剤はトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンに2:1:1で混合した溶剤を用いた。

(実施例1) 紫外線硬化性樹脂層付き水圧転写用フィルムの作製及び水圧転写

厚さ35 μ mのポリビニルアルコール樹脂フィルムの表面に、下記組成の硬化性樹脂組成物をグラビア印刷により10g (固形分) / m² の硬化性樹脂形成層をベタ2版で印刷し、次に下記の処方の印刷インキを3~4g (固形分) / m² の厚みの柄模様及びベタを3版で印刷した。

【0063】

(硬化性樹脂形成層組成物 (1))

ユニディック17-813 : 50質量部 (固形分換算)

アクリペットVH : 50質量部

イルガキュア184 : 1質量部

溶剤 : 不揮発分30質量%となるように添加

但し、ユニディック17-813は、大日本インキ化学工業(株)社製ポリウレタンポリ(メタ)クリレート (重量平均分子量: 1, 500、Tg約-20℃(DSC法)) であり、アクリペットVHは、三菱レーヨン(株)社製の熱可塑アクリル樹脂 (重量平均分子量: 200, 000、Tg: 100℃) であり、イルガキュア184は、チバ・スペシャリティケミカルズ(株)社製の光重合開始剤であり、溶剤は、MEK、酢酸ブチル、トルエン

、酢酸エチルの混合溶剤である。

【0064】

(インキ組成、黒、茶、白)

ポリウタン (大日本レインキ社製バーノック E Z L 6 7 6) : 20 質量部

顔料 (黒、茶、白) : 10 質量部

酢酸エチル・トルエン (1/1) : 60 質量部

ワックス等添加剤 : 10 質量部

【0065】

得られた水圧転写用フィルムを 30℃の水浴に、装飾層面が上になるようにして、2 分間放置後、活性剤 (主成分キシレン) 40 g/m² をフィルム上に散布した。更に 10 秒放置後、垂直方向から A B S 製成形物 (自動車内装パネル) を押し当て、柄を転写した。転写後、成形物を水洗し、90℃で 1 分乾燥した。次に UV 照射装置 (出力 80 KW/m、10 m/分のコンベア速度) に 3 回サンプルを通すことにより、光沢のある硬化皮膜を得た。

【0066】

(実施例 2) 紫外線硬化性樹脂層付き水圧転写用フィルムの作製及び水圧転写

アイセロ化学社製の厚さ 30 μm の P V A フィルムに下記の硬化性樹脂組成物 B をリップコーターで固形分膜厚 20 μm になるように塗工し、次いで 60℃で 2 分間乾燥してフィルム (I) を製造した。このフィルム (I) の硬化性樹脂形成層と参考例で作製した印刷フィルム (II) の装飾層を向き合わせて 60℃でラミネートした。ラミネートしたフィルムをそのまま巻き取り水圧転写用フィルム C 2 を製造した。

この水圧転写用フィルム C 2 から P P フィルムを剥離すると、インキ層が P V A フィルム側に欠陥なく転移した。P P フィルムと装飾層との剥離力は 5 g/cm と十分に低く、装飾層にしわや筋などは残らなかった。

【0067】

(硬化性樹脂形成層組成物 (2))

ユニディック 17-813 : 60 質量部 (固形分換算)

パラロイド A 11 : 40 質量部 (固形分)

イルガキュア 184 : 3 質量部 (固形分)

溶剤: (不揮発分 50 質量%に調整。)

但し、パラロイド A 11 は、ローム・アンド・ハース社製の熱可塑アクリル樹脂 (重量平均分子量: 125,000、T_g: 100℃) であり、溶剤は、MEK、酢酸ブチル、トルエン、酢酸エチルの混合溶剤である。

【0068】

得られた水圧転写用フィルムを 30℃の水浴に、インキ面が上になるようにして浮かべ、2 分間放置後、活性剤 (主成分キシレン) 40 g/m² をフィルム上に散布した。さらに 10 秒放置後、垂直方向からプライマー塗工済みの 0.5 mm 厚鋼板のプライマー塗工面を押し当て、柄を転写した。転写後、被転写体を水洗し、90℃で 20 分乾燥した。次に UV 照射装置 (出力 160 W/cm、5 m/分のコンベア速度) に 1 回サンプルを通すことにより、光沢のある硬化皮膜を得た。

【0069】

(実施例 3) 紫外線硬化性樹脂層付き水圧転写用フィルムの作製及び水圧転写

実施例 2 と同様な手法で硬化性樹脂形成層組成物 C を P V A フィルム上に形成した後、装飾フィルムをラミネートして、硬化性樹脂形成層上に装飾層を形成した。得られた水圧転写フィルムは実施例 2 と同様な方法で A B S 製自動車ドアパネルに水圧転写を行い、光沢のある硬化皮膜を得た。

【0070】

(硬化性樹脂形成層組成物 (3))

ユニディック 17-813 : 60 質量部 (固形分換算)

パラロイド A 11 : 20 質量部 (固形分)

パラロイド B60 : 20 質量部 (固形分)
イルガキュア 184 : 3 質量部 (固形分)
溶剤 : (不揮発分 50 質量%に調整。)

但し、パラロイド B60 は、ローム・アンド・ハース社製の熱可塑アクリル樹脂 (重量平均分子量 50,000、 T_g 75℃) である。

【0071】

(実施例 4) 紫外線硬化性樹脂層付き水圧転写用フィルムの作製及び水圧転写

実施例 2 と同様な手法で硬化性樹脂形成層組成成分 D を PVA フィルム上に形成した後、装飾フィルムをラミネートして、硬化性樹脂形成層上に装飾層を形成した。得られた水圧転写フィルムは実施例 2 と同様な方法で ABS 製自動車ドアパネルに水圧転写を行い、光沢のある硬化皮膜を得た。

【0072】

(硬化性樹脂形成層組成物 (4))

ニューフロンティア R-2402 : 50 質量部 (固形分)
アロニックス M-305 : 10 質量部 (固形分)
パラロイド A11 : 40 質量部 (固形分)
イルガキュア 184 : 3 質量部 (固形分)
溶剤 : (不揮発分 50 質量%に調整。)

ただし、ニューフロンティア R-2402 は第一工業製薬 (株) 社製ポリエステルアクリレート (重量平均分子量: 1,590、 T_g : -45℃) であり、アロニックス M-305 は東亜合成 (株) 社製のペンタエリスリトールトリアクリレート/ペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物 (重量平均分子量: 350、 T_g -49℃) である。

【0073】

(実施例 5) 紫外線硬化性樹脂層付き水圧転写用フィルムの作製及び水圧転写

実施例 2 と同様な手法で硬化性樹脂形成層組成成分 D を PVA フィルム上に形成した後、装飾フィルムをラミネートして、硬化性樹脂形成層上に装飾層を形成した。得られた水圧転写フィルムは実施例 2 と同様な方法で ABS 製自動車ドアパネルに水圧転写を行い、光沢のある硬化皮膜を得た。

【0074】

(硬化性樹脂形成層組成物 (5))

ユニディック V5500 : 60 質量部 (固形分)
バイロン 200 : 40 質量部 (固形分)
ルガキュア 184 : 3 質量部 (固形分)
溶剤 : (不揮発分 50 質量%に調整。)

ただし、ユニディック V5500 は大日本インキ化学工業 (株) 社製 2 官能性エポキシアクリレート (重量平均分子量: 1,070、 T_g : -4℃) であり、バイロン 200 は東洋紡績 (株) 社製のポリエステル樹脂 (重量平均分子量: 28,000、 T_g : 67℃) である。

【0075】

(比較例 1) 紫外線硬化性樹脂層付き水圧転写用フィルムの作製及び水圧転写

厚さ 35 μ m のポリビニルアルコール樹脂フィルムの表面に、下記組成の硬化性樹脂組成物をグラビア印刷により 10 g (固形分) / m^2 の硬化性樹脂層をベタ 2 版で印刷し、次に下記の処方の印刷インキを 4 g (固形分) / m^2 の厚みの柄模様及びベタを 3 版で印刷した。

【0076】

(硬化性樹脂形成層組成物 (6))

ラジカル反応性アクリル樹脂 (4) : 97 質量部 (固形分換算)
イルガキュア 184 : 3 質量部 (固形分)
溶剤 : (不揮発分 28 質量%に調整。)

但し、ラジカル反応性アクリル樹脂 (4) は、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシメタクリレートをモル比で 40/10/10/

20の比で共重合したポリ(メタ)アクリレート(重量平均分子量105,000)を、トルエンに溶解して30%溶液にした後、昭和電工株式会社製アクリルイソシアネートモノマーMOIを10部添加し、50℃で1時間攪拌して調整した、メタクリル基を側鎖に有するTg85℃の活性エネルギー線硬化性樹脂である。

【0077】

(インキ組成、黒、茶、白)

ポリウレタン(大日本インキ社製バーノックEZL676):20質量部

顔料(黒、茶、白):10質量部

酢酸エチル・トルエン(1/1):60質量部

ワックス等添加剤:10質量部

【0078】

得られた水圧転写用フィルムを30℃の水浴に、インキ面が上になるようにして、2分間放置後、活性剤(主成分メチルイソブチルケトン)50g/m²をフィルム上に散布したが、インキ皮膜は溶解するものの、硬化性樹脂形成層はほとんど溶解せず、良好な水圧転写ができなかった。

【0079】

(比較例2)

実施例2と同様な手法で硬化性樹脂形成層組成物(7)をPVAフィルム上に形成した後、装飾フィルムをラミネートして、硬化性樹脂形成層上に装飾層を形成した。しかし、得られた水圧転写フィルムは、数日で硬化樹脂形成層に皺が入り、使用できなくなった。水圧転写性も、硬化樹脂形成層の溶解が速く、インキの溶解性とのバランスが悪いため、良好な転写物を得られなかった。

【0080】

(硬化性樹脂形成層組成物(7))

ビームセット700:100質量部(固形分換算)

イルガキュア184:3質量部

溶剤:不揮発分30質量%となるように添加

但し、ビームセット700は、荒川化学(株)社製ポリアクリレート(重量平均分子量:570、液状)である。

(比較例3)

下記の組成の硬化性樹脂形成層組成物(8)を使用した他は、実施例1と同様の方法で水圧転写フィルム得た。

(硬化性樹脂形成層組成物(8))

ユニディック17-813:25質量部(固形分換算)

パラロイドA11:75質量部

イルガキュア184:1質量部

溶剤:不揮発分30質量%となるように添加

得られた水圧転写フィルムを使用して実施例1と同様の方法で水圧転写を行ったが、インキ皮膜は溶解するものの、硬化性樹脂形成層はほとんど溶解せず、良好な水圧転写ができなかった。

(比較例4)

下記の組成の硬化性樹脂形成層組成物(9)を使用した他は、実施例1と同様の方法で水圧転写フィルム得た。

(硬化性樹脂形成層組成物(9))

ユニディック17-813:75質量部(固形分換算)

パラロイドA11:25質量部

イルガキュア184:1質量部

溶剤:不揮発分30質量%となるように添加

得られた水圧転写シートは、巻き取り状態でブロッキングが一部発生し、実施例 1 と同様の方法で水圧転写を行ったが、活性化が速すぎるため、硬化性樹脂層が形状を保持出来ず、装飾層の柄が乱れた水圧転写体となった。

【0081】

実施例及び比較例の硬化性樹脂層の組成、及び硬化性樹脂形成層中の熱可塑性樹脂 (A) に対するラジカル重合性化合物 (B) の質量比 P を表 1 にまとめた。

【0082】

【表 1】

	ラジカル重合性化合物 (B)	熱可塑性樹脂 (A)	質量比 P : (B)/(A)
実施例 1	B1 : ユニテック17-813 1,500/-20℃	アクリハットVH 20万/100℃	50/50
実施例 2	B1 : ユニテック17-813 1,500/-20℃	ハローイト [®] A11 12.5万/100℃	60/40
実施例 3	B1 : ユニテック17-813 1,500/-20℃	ハローイト [®] A11 12.5万/100℃ ハローイト [®] B60 5万/75℃	60/40
実施例 4	B1 : ニューフロンティア7R-2402 1,590/-45℃ B2 : プロテックスM-305 350/-49℃	ハローイト [®] A11 12.5万/100℃	60/40
実施例 5	B1 : ユニテックV5500 1070/-4℃	ハローイト200 2.8万/67℃	60/40
比較例 1	ラジカル反応性アクリル樹脂 10.5万/85℃		
比較例 2	ヒートセツト700 570/液状		
比較例 3	B1 : ユニテック17-813 1,500/-20℃	ハローイト [®] A11 12.5万/100℃	25/75
比較例 4	B1 : ユニテック17-813 1,500/-20℃	ハローイト [®] A11 12.5万/100℃	75/25

【0083】

(転写物の試験方法)

各実施例で得られたサンプルを用いて下記の各種物性試験を行った。

【0084】

(フィルムの保管性)

実施例、比較例で得た水圧転写フィルムを360mm幅の3インチ径紙巻に50m巻取り、アルミ蒸着フィルムで梱包し、気温20～25℃、湿度40～60%の恒温恒湿条件で3ヶ月保管した。保管中、1週間ごとにフィルムの状態を観察した。

【0085】

(水圧転写性)

実施例、比較例で行った水圧転写において、表面欠陥がなく、柄の再現性が良好なものを○、著しい表面欠陥や、柄の崩れを生じたものは×とした。

【0086】

(表面光沢評価)

JIS-K5400「7.6鏡面光沢度」に従い、60°鏡面光沢度を測定した。

【0087】

(耐擦傷性評価)

トラバース型試験器を用い、荷重1Kg/9cm²、スチールウール000番往復5回での試験後の光沢を(1)と同様な試験法で測定した。

【0088】

(耐引掻き傷性)

JIS-K5401「塗膜用鉛筆引き掻き試験機」を用いて塗膜強度を測定した。芯の長さは3mm塗膜綿との角度45度、荷重1Kg、引き掻き速度0.5mm/分、引き掻き長さ3mm、使用鉛筆は三菱ユニとした。

【0089】

(耐溶剤試験)

MEKを含ませた脱脂綿で1Kgの加重でラビング試験機で100往復擦り、塗膜の表面を観察して、変色、光沢の変化がなければ○、どちらかが生じれば×とした。

【0090】

実施例 1 と 2 の樹脂組成物と印刷インキを実施例 4 ～ 6 と同様な手法で、ABS 製の 10 cm × 10 cm サイズの平板に転写した転写物を用いて上記塗膜試験を行った結果を表 2 にまとめた。実施例 1 ～ 4 では、従来のインキ層のみの水圧転写フィルムと同様な手法で水圧転写が可能であった。さらに水圧転写された硬化樹脂（塗膜）は高い鉛筆硬度と光沢を示し、フィルムも 3 ヶ月以上の使用が可能であった。これに対して比較例 1 は、フィルム保管は可能なものの水圧転写ができなかった。比較例 2 も、硬化性樹脂形成層の流動性があるため、フィルム保管ができなかった。また、水圧転写性も、硬化樹脂形成層の溶解性が高すぎるため、印刷層の活性化前に硬化樹脂形成層が拡散し、水圧転写性が悪かった。比較例 3 及び比較例 4 では、良好な水圧転写体を得られなかったため、塗膜特性の評価をすることができなかった。

【0091】

【表 2】

	フィルム 保存性	水圧転写性	光沢値	耐擦傷性	耐引掻き性	耐溶剤性
実施例 1	○	○	83	95	4H	○
実施例 2	○	○	80	92	3H	○
実施例 3	○	○	90	85	2H	○
実施例 4	○	○	82	89	2H	○
実施例 5	○	○	90	80	H	○～△
比較例 1	○	×	55	70	H	×
比較例 2	×	×	65	69	H	△
比較例 3	○	×	-	-	-	-
比較例 4	×	×	-	-	-	-

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明の水圧転写フィルムは、曲面を有し、かつ意匠性を必要とする成形品に特に有用に用いられ、極めて広い分野で使用可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 硬化性樹脂形成層が、未硬化状態で支持体フィルムへの密着性と塗膜形成能を有し、乾燥後に非粘着性を有し、水圧転写フィルムを形成後も十分な形状維持性を示し、活性化が可能であって、転写後硬化して高い硬度や耐溶剤性を示す水圧転写用フィルムを提供する。

【解決手段】 硬化性樹脂形成層が、

1) アクリル樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる重量平均分子量5,000～300,000の熱可塑性樹脂と、

2) エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート及びポリエーテルアクリレートからなる群から選ばれ、前記熱可塑性樹脂に相溶する重量平均分子量が10,000以下のラジカル重合性化合物

とを含有し、ラジカル重合性化合物／熱可塑性樹脂の質量比Pが45／55～70／30であり、重量平均分子量700～10,000のラジカル重合性化合物を含有する水圧転写用フィルムを提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-340351
受付番号	50301618816
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年10月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月30日

特願 2 0 0 3 - 3 4 0 3 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更新月日	1 9 9 0 年 8 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号
氏 名	大日本インキ化学工業株式会社